12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (2) Anmeldenummer: 82810306.9
 - 2) Anmeldetag: 15.07.82

(a) Int. Cl.³: **C 09 B 62/503**, C 09 B 62/04, D 06 P 3/66

@ Prioritāt: 21.07.81 CH 4765/81

- Anmelder: CIBA-GEIGY AG, Patentabtellung Postfach, CH-4002 Basel (CH)
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.01.83 Patentblatt 83/4
- Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB Li
- Erfinder: Seiler, Herbert, Dr., Leimgrubenweg 60, CH-4125 Riehen (CH)
- Reaktivfarbstoffe, deren Herstellung und Verwendung.

1

4

worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Triphenylmethan-, Xanten-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbimid-Reihe, R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁₋₄- Alkyl, A C₂₋₅-Alkylen, Z β-Halogenäthyl oder Vinyl und B Wasserstoff oder der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs ist, eignen sich zum Färben und Bedrucken cellulosehaltiger und stickstoffhaltiger Materialien.

ACTORUM AG

00 807

1-13483/A

Reaktivfarbstoffe, deren Herstellung und Verwendung

Reaktivfarbstoffe werden in grossem Umfange für das Färben und Bedrucken von textilen Fasermaterialien eingesetzt. Obwohl heute eine grosse Anzahl von brauchbaren Reaktivfarbstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften und für verschiedene Anwendungsbereiche zur Verfügung steht, kann der erreichte technische Stand vielfach nicht voll befriedigen.

So ist häufig zu beobachten, dass der Fixiergrad nicht hoch genug ist, und zudem die Differenz zwischen Aufziehgrad und Fixiergrad zu gross ist (hoher Seifverlust), so dass ein erheblicher Teil des Reaktivfarbstoffes für den Färbevorgang verloren geht. Die Bereitstellung von verbesserten Reaktivfarbstoffen ist somit erwünscht. Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Reaktivfarbstoffe zu finden, die eine hohe Reaktivität besitzen, die aber den oben genannten Mangel nicht aufweisen, und die zudem besonders für das Ausziehfärbeverfahren geeignet sind. Es hat sich gezeigt, dass die weiter unten definierten neuen Reaktivfarbstoffe die gestellte Aufgabe weitgehend erfüllen.

Gegenstand der Erfindung sind Reaktivfarbstoffe der Formel

Worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbimid-Reihe, R Wasserstoff oder gegebenen-

BNSDOCID: <EP____0070807A2_I_>

falls substituiertes C_{1-4}^{-Alkyl} , A $C_{2-6}^{-Alkylen}$, Z β -Halogenäthyl oder Vinyl und B Wasserstoff oder der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs ist.

Bevorzugte Untergruppen der Reaktivfarbstoffe der Formel (1) sind

- a) Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin D, R, A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und B Wasserstoff oder $^{\rm C}_{\rm 1-4}^{\rm -Alkyl}$ ist.
- b) Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin D, R, A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und B ein Rest der Formel

$$-A-SO_2-Z$$
 (2),

ist, worin A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

- c) Reaktivfarbstoffe der Formel (1), worin D, R, Z und B die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und A Aethylen ist.
- d) Reaktivfarbstoffe gemäss a), der Formel

worin D und Z die unter a) angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl und A $\rm C_{2-4}^{-Alkylen}$ ist.

e) Reaktivfarbstoff gemäss d), worin A Aethylen ist.

f) Reaktivfarbstoffe gemäss b), der Formel

$$\begin{array}{c|c}
D & \begin{array}{c}
N & C - N(A - SO_2 - Z)_2 \\
R & N & \end{array}$$
(4),

worin D und Z die unter b) angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, und A C_{2-4} -Alkylen ist.

- g) Reaktivfarbstoffe gemäss f), worin A Aethylen ist.
- h) Reaktivfarbstoffe gemäss a) bis g), worin D der Rest eines Formazanfarbstoffes ist.
- i) Reaktivfarbstoffe gemäss a) bis g), worin D der Rest eines Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoffes ist.
- j) Reaktivfarbstoffe gemäss a) bis g), worin D der Rest eines Dioxazinfarbstoffes ist.

Der Rest D in Formel (1) kann in der üblichen Art substituiert sein, insbesondere enthält der Rest D eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen.

Als Beispiele für weitere Substituenten am Rest D seien genannt Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, Propoxy, Isopropxy und Butoxy, Acylaminogruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Acetylamino und Propionylamino, Benzoylamino, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylamino, Alkoxycarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, Nitro, Cyano, Trifluormethyl, Halogen, wie Fluor, Chlor und Brom, Sulfamoyl, Carbamoyl, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl und Sulfo.

Als Alkylrest kommt für R in Formel (1) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest in Betracht, der auch substituiert sein kann, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan oder Sulfo. Als Beispiele für R seien genannt: Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, β-Chloräthyl, β-Hydroxyäthyl, β-Hydroxybutyl, β-Cyanäthyl und Sulfomethyl.

Als C₂₋₆-Alkylenrest kommt für A in Formel (1) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylenrest in Betracht, z.B. Aethylen, n-Propylen, Isopropylen, n-Butylen, n-Pentylen und n-Hexylen. Bevorzugt ist der Aethylenrest.

Der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs B ist z.B. ein Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt ist, der vorzugsweise l bis 6 Kohlenstoffatome aufweist, und der weitersubstituiert sein kann, z.B. durch Halogen, Hydroxy, Cyan, Alkoxy, Carboxy oder Sulfo, oder ein unsubstituierter Alkylrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Cyclohexylrest, oder ein Phenylrest, der z.B. durch Methyl, Aethyl, Methoxy, Aethoxy, Chlor, Brom, Carboxy, Sulfo oder Sulfomethyl substituiert sein kann.

Als Beispiele für B seien die folgenden Substituenten genannt:

Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.Butyl, Pentyl, Hexyl, Nonyl, Dodecyl, Hexadecyl, Pentadecyl, Carboxymethyl, β-Carboxyäthyl, β-Carboxypropyl, Methoxycarbonylmethyl,
Aethoxycarbonylmethyl, β-Methoxyäthyl, β-Aethoxyäthyl, β-Methoxypropyl,
β-Chloräthyl, γ-Chlorpropyl, γ-Brompropyl, Sulfomethyl, β-Sulfoäthyl,
Aminosulfonylmethyl, β-Sulfatoäthyl, Cyclohexyl, Phenyl, o-, m- oder
p-Chlorphenÿl, o-, m- oder p-Methylphenyl, p-Aethylphenyl, p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Sulfophenyl, p-Carboxyphenyl und p-Sulfomethylphenyl. Bevorzugt sind unsubstituierte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Insbesondere ist B Wasserstoff oder ein Rest der Formel

$$-A-S0_2-Z$$
 (2),

worin A und Z die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben.

Falls B ein Rest der Formel (2) ist, können die beiden Reste der Formel (2), welche an das Stickstoffatom des externen Restes in Formel (1) gebunden sind gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise sind beide Reste der Formel (2) gleich.

Die Farbstoffe der Formel (1) sind faserreativ, da sie am Triazinrest mindestens eine Abgangsgruppe enthalten.

Unter faserreativen Verbindungen sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose oder mit den Aminogruppen von natürlichen oder synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen.

Die Herstellung der Reaktivfarbstoffe der Formel (1) ist dadurch gekennzeichnet, dass man organische Farbstoffe der Formel

oder Farbstoffvorprodukte mit mindestens einem Aequivalent 2,4,6-Tri-fluor-1,3,5-triazin der Formël

kondensiert, und das Kondensationsprodukt mit mindestens einem Aequivalent eines Amins der Formel

$$\underset{B}{\text{HN-A-SO}}_{2}-z \tag{7}$$

zu einem Reaktivfarbstoff der Formel (1) kondensiert, wobei D, R, A, Z und B in den Formeln (5) und (7) die unter Formel (1) angegebenen Bedeutungen haben, und dass man im Falle der Verwendung von Farbstoffvorprodukten, diese in die gewünschten Endfarbstoffe umwandelt.

Vorzugsweise verwendet man als Ausgangsstoffe Amine der Formel (7), worin A Aethylen ist.

Nach der Verfahrensvariante, bei welcher man von Farbstoffvorprodukten ausgeht, können die Farbstoffe der Formel (1), worin D der Rest eines aus zwei oder mehr als zwei Komponenten zusammengesetzten organischen Farbstoffes ist, in der Weise hergestellt werden, dass man eine Komponente des Farbstoffes der Formel (5), die eine -NH- Gruppe enthält, und eine Verbindung der Formel (6) kondensiert, und in einer beliebigen Stufe des Verfahrens mit einem Amin der Formel (7) und mit der anderen (bzw. den übrigen) Komponente(n) des Farbstoffes der Formel (5) zu einem Reaktivfarbstoff der Formel (1) umsetzt.

Beispiele für derartige, aus zwei oder mehr als zwei Komponenten zusammengesetzte organische Farbstoffe sind: Formazan- und Azomethinfarbstoffe.

Farbstoffe, die zwei Reaktivreste enthalten, sind in der Weise herstellbar, dass man Farbstoffe der Formel (5), die in D weitere -NH-Gruppen enthalten, mit einer entsprechenden Menge des Acylierungs-R mittels der Formel (6) kondensiert, so dass zwei entsprechende Reste in das Farbstoffmolekül eingeführt werden, und dann mit einer entsprechenden Menge eines Amins der Formel (7) kondensiert:

Die als Ausgangsstoffe verwendeten Farbstoffe der Formel (5) können im Rest D wie weiter vorn beschrieben substituiert sein.

- 7 -

Bei dem im vorangehenden beschriebenen Verfahren können die einzelnen Verfahrensschritte in unterschiedlicher Reihenfolge, gegebenenfalls teilweise auch gleichzeitig ausgeführt werden. Dabei sind verschiedene Verfahrensvarianten möglich. Im allgemeinen führt man die Umsetzung schrittweise nacheinander aus, wobei die Reihenfolge der einfachen Reaktion zwischen den einzelnen Reaktionskomponenten frei gewählt werden kann.

Geht man, wie weiter vorn beschrieben nicht von einem organischen Farbstoff der Formel (5) sondern von dessen Komponenten, aus, so wird die Zahl der möglichen Ausführungsvarianten (Reaktionsfolgen) noch grösser. Diese lassen sich aber aufgrund der gegebenen Beschreibung ohne weiters angeben.

Die Kondensation der Verbindungen der Formel (6) mit den organischen Farbstoffen der Formel (5) bzw. den eine -NH-Gruppe enthaltenden R Komponenten erfolgen vorzugsweise in wässriger Lösung oder Suspension, bei niedriger Temperatur, vorzugsweise zwischen 0 und 5°C und bei schwach saurem, neutralem bis schwach alkalischem pH-Wert. Vorteilhaft wird der bei der Kondensation freiwerdende Fluorwasserstoff laufend durch Zugabe wässriger Alkalihydroxyde, -carbonate oder -bicarbonate neutralisiert.

Für die weitere Umsetzung der so erhaltenen Difluortriazinfarbstoffe mit den Aminen der Formel (7) setzt man die Amine zweckmässigerweise in Form eines Salzes, bevorzugt in Form des Hydrochlorides, ein. Die Umsetzung wird bei Temperaturen etwa zwischen 5 und 40°, bevorzugt zwischen 5 und 25°, unter Zusatz säurebindender Mittel, bevorzugt Natriumcarbonat, in einem pH-Bereich von 2 bis 6,5, bevorzugt 5 bis 6,5 durchgeführt.

Als <u>Farbstoffe der Formel (5)</u> kommen besonders Farbstoffe der folgenden Strukturtypen in Betracht:

In dieser Formel steht Pc für den Cu- oder Ni-Phthalocyaninrest. Die Gesamtzahl der Substituenten am Pc-Gerüst ist dabei 4.

Die Farbstoffe der oben angegebenen Formeln können in den Alkyl- oder Arylresten weitersubstituiert sein, insbesondere durch die bei der Erläuterung von D in Formel (1) genannten Substituenten.

$$\begin{array}{c} \text{C1} \\ \text{HO}_{3}^{\text{S}} \\ \text{H(R}_{1}) \text{ N-(CH}_{2} \\ \text{O-3} \\ \text{HN} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{C1} \\ \text{II} \\ \text{II} \\ \text{II} \\ \text{II} \\ \text{N-(CH}_{2} \\ \text{O-3} \\ \text{N-(R}_{1}) \\ \text{H} \\ \end{array}$$

- 9 -

```
Beispiele für Amine der Formel (7) sind:
β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
β-(β-Bromäthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
β-Vinylsulfonyl-äthyl-amin,
γ-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin,
\alpha-(\beta-Chloräthyl-sulfonyl)-isopropyl-amin,
\delta-(\beta-Chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin,
\beta-(\beta-Chloräthyl-sulfonyl)-isobutyl-amin,
ξ-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-pentyl-amin,
 \beta-(\beta-Chloräthyl-sulfonyl)-hexyl-amin,
 N-Methyl-N-\beta-(\beta-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Aethyl-N-\beta-(\beta-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Propyl-N-β-(β-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Butyl-N-β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
 N-Pentyl-N-β-(β-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Hexyl-N-β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
 N-Nonyl-N-β-(β-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Dodecyl-N-\beta-(\beta-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Hexadecyl-N-\beta-(\beta-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Octadecyl-N-β-(β-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-Carboxymethyl-N-\beta-(\beta-bromäthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
 N-Sulfatomethy1-N-β-(β-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
 N-β-Carboxyäthyl-N-γ-(β-chloräthyl-sclfonyl)-propyl-amin,
 N-β-Sulfatoäthyl-N-γ-(β-chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin,
 N-\beta-Sulfatoäthyl-N-\delta-(\beta-chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin,
 N-\beta-Aethoxyäthyl-N-\delta-(\beta-chlorathyl-sulfonyl)-butyl-amin,
 N-\gamma-Chlorpropyl-N-\beta-(\beta-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
 N-Phenyl-N-β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
 N-p-Chlorphenyl-N-\beta-(\beta-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin
  N-o-Methylphenyl-N-β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
  N-p-Methoxyphenyl-N-β-(β-chlorathyl-sulfonyl)-athyl-amin,
  N-m-Sulfophenyl-N-β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
  N-p-Sulfophenyl-N-β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin,
  Bis-[β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin,
```

Bis-[β -(β -bromäthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin, Bis-[γ -(β -chloräthyl-sulfonyl)-propyl]-amin, Bis-[δ -(β -chloräthyl-sulfonyl)-butyl]-amin, Bis-(β -vinyl-sulfonyl-äthyl)-amin.

Bevorzugt sind die Amine von niederem Molekulargewicht wie das $\beta-(\beta-\text{Chlorathyl-sulfonyl})-\text{athyl-amin und sein N-Methylderivat.}$ Bevorzugt ist ferner das Bis- $[\beta-(\beta-\text{chlorathyl-sulfonyl})]$ -amin.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) eignen sich zum Färben und Bedrucken von verschiedensten Materialien, wie Seide, Leder, Wolle, Superpolyamidfasern und Superpolyamidurethanen, insbesondere aber cellulosehaltiger Materialien fäseriger Struktur, wie Leinen, Zellstoff, regenerierte Cellulose und vor allem Baumwolle. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardfärbeverfahren, wonach die Ware mit wässrigen und gegebenenfalls auch salzhaltigen Farbstofflösungen imprägniert wird, und die Farbstoffe nach einer Alkalibehandlung oder in Gegenwart von Alkali, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung fixiert werden.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) zeichnen sich durch hohe
Reaktivität und gutes Fixiervermögen aus. Sie können daher nach dem
Ausziehfärbeverfahren bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt
werden und erfordern beim Padsteam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten.
Sie ergeben Färbungen mit guten Nass- und Lichtechtheiten und hoher
Farbstärke und bemerkenswert hoher Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität,
sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) eignen sich besonders zum Färben von Baumwolle nach dem Ausziehfärbeverfahren, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) eignen sich auch zum Druck, insbesondere auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Es empfiehlt sich, die Färbungen und Drucke einem gründlichen Spülen mit kaltem und heissem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz eines dispergierend wirkenden und die Diffusion der nicht fixierten Anteile fördernden Mittels zu unterwerfen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1: 29,7 g de Kupferkomplexes von N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan werden in 500 ml Wasser neutral gelöst. Man kühlt durch Zugabe von Eis auf 0-5°C und tropft bei dieser Temperatur innert 30 Minuten 7,1 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin zu, wobei man durch gleichzeitige Zugabe von 2N Natriumhydroxydlösung den pH-Wert der Reaktionsmischung bei 5 hält. Sobald chromatographisch kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist, werden 10,8 g β -(β -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-aminhydrochlorid zugegeben, Unter ständigem Abstumpfen des freiwerdenden Fluorwasserstoffs mit 2N Natriumcarbonatlösung und Erhöhung der Temperatur auf 20°C wird ein pH-Wert von 5 eingehalten. Nach beendigter Reaktion wird der Farbstoff der Formel

durch Einstreuen von Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert, getrocknet und gemahlen. Er stellt ein blaues Pulver dar und färbt Baumwolle wie Zellwolle in kräftigen blauen Tönen.

Blaue Farbstoffe mit ähnlichen Eigenschaften werden erhalten, wenn man die in der nachfolgenden Tabelle 1 in der Spalte 2 aufgeführten Formazanfarbstoffe gemäss den Angaben des Beispiels 1 mit 2,4,6-Tri-fluor-1,3,5-triazin und gleich anschliessend mit den in Spalte 3 genannten Aminen kondensiert.

le	
be1	
Ta	

No. Aminoformazan Cu-Komplex No. (2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(4"-methoxphenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(2'-chlor-5"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-ms-(3"-am			
N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3''-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2''-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-ms-(2''-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-ms-(2''-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-ms-(2''-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3''-aminophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-ms-(2''-hydroxy-4'-methylsulfonyl-6'-sulfophenyl)-ms-(3''-aminopheny	No.		Amin
N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(4"-methoxyphenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(2"-chlor-5"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-ms-(2	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(4"-methoxyphenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-methyl-sulfonyl-3'-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-ms-(3"	en .	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-phenyl-formazan	do.
N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(4"-methoxyphenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfonylphenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-methyl-sulfonyl-3'-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-methyl-sulfophenyl)-ms-(3"-aminophe	7	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan	do.
N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(4"-methoxyphenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfonylphenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-methyl-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-methylsulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-ms-(3"-a	ر.	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-amino-3'-sulfophenyl)-ms-(4"-sulfophenyl)-formazan	do.
N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-formazan S'-sulfophenyl)-ms-(2"-chlor-5"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-methyl-sulfonyl-3'-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-methylsulfonyl-6'-sulfophenyl)-ms-(3"-amino	9	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(4"-methoxyphenyl)-formazan	do.
N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfonylphenyl)-ms-(3"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-methyl-sulfonyl-3'-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-methylsulfonyl-6'-sulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-	^	N-(2-Carboxy-4-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3'-amino-5'-sulfophenyl)-ms-(2"-chlor-5"-sulfophenyl)-formazan	Bis-[β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin
	ω	N-(2-Carboxy-4-aminopheny1)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfonylpheny1)-ms-(3"-sulfopheny1)-formazan	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
	თ	N-(2-Carboxy-4-aminopheny1)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfopheny1)-ms-(2"-sulfopheny1)-formazan	do.
	10	N-(2-Carboxy-4-aminophenyl)-N'-(2'-hydroxy-5'-methyl-sulfonyl-3'-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan	do.
	11	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan	do.
formazan	12	N-(2-Carboxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-methylsulfonyl-6'-sulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan	do.

Tabelle 1: (Fortsetzung)

No.	Aminoformazan Cu-Komplex	Amin
13	N-(2-Carboxy-4-aminopheny1)-N.'-(2'-hydroxy-4'-sulfo-naphth-1'-y1)-ms-(2"-sulfopheny1)-formazan	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin
14	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-4'-sulfophenyl)-ms-(2"-sulfophenyl)-formazan	do.
15	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-phenyl-formazan	do.
16	N-(2-Hydroxy-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-(4"-aminophenyl)-formazan	do.
17	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulfophenyl)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfophenyl)-ms-phenyl-formazan	Bis-[β-(β-chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin
18	N-(2-Hydroxy-3-amino-5-sulfopheny1)-N'-(2'-hydroxy-3',5'-disulfopheny1)-ms-(4"-sulfopheny1)-formazan	β-(β-Chloräthyl)-sulfonyl)-äthyl-amin
19	N-(2-Hydroxy-5-amino-3-sulfophenyl)-N'-(2',5'-disulfophenyl)-ms-phenyl-formazan	
20	N-(2-Hydroxy-4,6-disulfophenyl)-N'-(2',4'-disulfophenyl)-ms-(3"-aminophenyl)-formazan	do.
21	N-(2-Hydroxy-4-sulfophenyl)-N'-(4'-amino-2'-sulfo-phenyl)-ms-(4"-chlor-3"-sulfophenyl)-formazan	do.

Beispiel 22: 26,5 g 1-Amino-4-(2',4',6'-trimethyl-3'-aminophenyl-amino)-anthrachinon-2,5'-disulfonsäure werden bei 20°C in 500 ml Wasser neutral gelöst. Nach Abkühlen auf 0°C tropft man 7,1 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin in 30 Minuten ein, wobei durch gleichzeitige Zugabe von 2N Natriumhydroxydlösung ein pH-Wert von 5 eingehalten wird. Sobald kein Ausgangsfarbstoff mehr nachweisbar ist, werden der Reaktionslösung 10,8 g β -(β -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin-hydrochlorid zugefügt. Man lässt die Temperatur auf 20°C ansteigen und neutralisiert den freiwerdenden Fluorwasserstoff mit 2N Natriumcarbonatlösung, indem man einen pH-Wert von 6 einhält. Nach beendeter Acylierung wird der Farbstoff der Formel

mit Kaliumchlorid ausgesalzen. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst und Baumwolle wie Zellwolle in brillanten blauen Tönen färbt.

Auf analoge Weise lassen sich durch Umsetzung der in Tabelle 2 angegebenen Anthrachinonkomponenten mit 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin und Kondensation der erhaltenen Difluortriazinyl-Farbstoffe mit den in Spalte 3 aufgeführten Aminen weitere blaue Reaktivfarbstoffe herstellen.

Tabelle 2

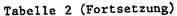
No	Anthrachinonkomponente	
INO		Amin
23.	NH ₂ SO ₃ H SO ₃ H NH-SO ₃ H NH-SO ₃ H	β~(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
24	HO ₃ S SO ₃ H	do.
25	HO3S NH2 SO3H	do.
26	NH2 SO3H NH2 NH2 -SO3H	do.
27	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH ₂ NH ₂ SO ₃ H	. do.
28	НО ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH ₂ -SO ₃ H	do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
	AMERICA GOLDANIA MARIANTA MARI	
29	NH2 SO ₃ H	Bis-[β-(β-chloräthyl-sulfonyl) äthyl]-amin
30	NH-SO ₃ H NH-SO ₃ H HO ₃ S	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
31	SO ₃ H SO ₃ H NH-SO ₃ H NH-SO ₃ H	do.
32	NH ₂ SO ₃ H NH-CH ₂ NH ₂ SO ₃ H	do.
33	O NH ₂	do.

Tabelle (Fortsetzung

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
34	NH-SO ₃ H	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
35	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH-SO ₃ H SO ₃ H	do.
36	NH ₂ SO ₃ H	do.
37	HO ₃ S NH- NH ₂ SO ₃ H	do.
38	HO ₃ S SO ₃ H SO ₃ H NH- NH ₂ SO ₃ H	. do.



No.	Anthrachinonkomponente	Amin
39	SO ₃ H O NH- H -NH ₂	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
40	SO ₃ H _O NH ₂ SO ₃ H NHNH ₂	do.
41	HO ₃ S SO ₃ H SO ₃ H NH- H -NHC ₂ H ₅	do.
42	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH ₂ NH ₂	do.
43	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H	. do.
44	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH ₂ H -CH ₃	do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	· Anthrachinonkomponente	Amin
45	NH- CH ₂ NH CH ₃ CH ₃ So ₃ H	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
46	NH2 SO3H ONH-CH2NH2 SO3H	do.
47	NH2 SO3H CH3 CH2NH SO3H	do.
48	SO ₃ H ORDER SO ₃ H CH ₂ NH ₂ OCH ₂ NH ₂ SO ₃ H	do.
49	SO ₃ H CH ₃ CH ₂ NH NH- SO ₃ H SO ₃ H	do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
50	OCH ₃ OCH ₃ OCH ₂ So ₃ H CH ₂ NH ₂	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
51	NH2 SO3H CH3 CH2NH2 CH3 SO3H	do i.
52	SO ₃ H NH SO ₃ H SO ₃ H	do.
53	SO ₃ H CH ₂ NHCH ₃ NH SO ₃ H	do.
54	P NH ₂ SO ₃ H	do •

BNSDOCID: <EP_ 0070807A2, I, >

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
55 '	NH2 SO3H CH3 NH SO3H	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
56 .	NH ₂ SO ₃ H CH ₃ NH NH ₂ NH ₂	do.
57	NH ₂ SO ₃ H CH ₃ CH ₂ NH ₂ CH ₃ SO ₃ H	do.
58	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H CH ₃ NH ₂ SO ₃ H	do .
. 59	SO ₃ H CH ₃ NH SO ₃ H	· do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
60	SO ₃ H O NH O	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
61	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H CH ₃ NH ₂	do . -
62	SO ₃ H O NH ₂ SO ₃ H SO ₃ H O NH SO ₃ H O NH SO ₃ H O NH	do.
63	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH CH ₃ CH ₃ SO ₃ H	do •
64	HO ₃ S SO ₃ H	do.

BNSDOCID: <EP____0070807A2_1_>

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
65	SO ₃ H O NH ₂ SO ₃ H SO ₃ H O NH	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
66	SO ₃ H O NH ₂ SO ₃ H NH-CH ₂ NH	do.
67. _.	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H	do.
68	HO ₃ S SO ₃ H SO ₃ H NHSO ₃ H	do.
69	SO ₃ H O NHNH ₂	do.
70	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H	d o .

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
71	Sb ₃ H b NH-	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
72.	HO ₃ S CH ₂ NH ₂ CH ₃ CH ₂ NH ₂ CH ₃ So ₃ H	do.
73	HO ₃ S CH ₃ CH ₃ CH ₂ NH	do.
74	HO ₃ S O ₃ H CH ₃ CH ₂ NH ₂	
75	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ SO ₃ H	do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin
76	HO ₃ S SO ₃ H CH ₃ CH ₂ NH CH ₃ CH ₃ CH ₃	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
77	SO ₃ H ONH CH ₂ NH ₂ SO ₃ H CH ₂ NH ₂ SO ₃ H OCH ₃ NH	do.
78	SO ₃ H O NH ₂ SO ₃ H U U CH ₂ NH ₂ O CH ₃	do.
79	SO ₃ H O NH ₂ SO ₃ H CH ₃ CH ₂ NH ₂ SO ₃ H O NH CH ₃	do .
80	HO ₃ S SO ₃ H CH ₂ NHCH ₃	do.
81	So ₃ H O NH SO ₃ H CH ₂ NHCH ₃	do.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

No.	Anthrachinonkomponente	Amin	
82	SO ₃ H O NH ₂ SO ₃ H SO ₃ H CH ₂ NH ₂	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin	
83	HO ₃ S SO ₃ H SO ₃ H CH ₂ NH ₂ OCH ₃	do.	0
84	SO ₃ H	do.	
85	So ₃ H O NH So ₃ H	do •	. ()
86	HO ₃ S SO ₃ H	do.	
:			

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Anthrachinonkomponente	Amin
HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H CH ₂ CH ₃ NHCH ₂ CH ₂ NH ³	β-(β-Chloräthy1-sulfo- nyl)-äthy1-amin
So ₂ NHSo ₂ so ₃ H	do.
HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H SO ₂ NH-SO ₂ -SO ₂ -SO ₂ NH-SO ₂ -SO ₂ -SO ₂ NH-SO ₂ -SO ₂ -S	NH ₂ do.
SO ₂ NHSO ₂ -NH ₂	do.
	HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH ₂ SO ₃ H SO ₂ NHSO ₂ SO ₃ H HO ₃ S NH ₂ SO ₃ H NH ₂ SO ₃ H NH ₂ SO ₃ H SO ₂ NHSO ₂ SO ₂ NH-SO ₂ SO ₃ H

Beispiel 91: 50,3 g des Farbstoffes 3-(3-Amino-4-sulfophenylamino-sulfonyl)-kupferphthalocyanin-3',3",3"'-trisulfonsäure werden in 500 ml Wasser neutral gelöst. Bei 0-3°C lässt man unter Einhalten eines pH-Wertes von 6-7 7,1 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin innert 30 Minuten zutropfen. Sobald keine freien Aminogruppen mehr nachweisbar sind, werden 10,8 g β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin-hydrochlorid eingetragen. Der pH-Wert wird während der Umsetzung mit 2N Natriumcarbonatlösung bei 5 gehalten und die Temperatur allmählich auf 20°C erhöht. Nach beendigter Kondensation wird der so erhaltene Reaktivfarbstoff der Formel

mit Natriumchlorid ausgesalzen, filtriert und getrocknet. Er stellt ein blaues, in Wasser mit türkisblauer Farbe lösliches Pulver dar. und färbt Baumwolle und Regeneratcellulose in türkisblauen Tönen

In analoger Weise erhält man weitere wertvolle türkisblaue Reaktivfarbstoffe, wenn man die in Spalte 2 der nachfolgenden Tabelle 7 genannten Aminophthalocyanin-Derivate gemäss den Angaben des Beispiels 353 mit 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin kondensiert und anschliessend mit den in Spalte 3 genannten Aminen umsetzt.

Tabelle 3

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
92	CuPc-(3)-(SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ NH -(SO ₂ NH -(β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
93	$\begin{array}{c} (\text{SO}_3\text{H})_3 \\ (\text{SO}_2\text{NH} - (\text{SO}_3\text{H})_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array})_1$	Bis-[β-(β-chloräthyl- sulfonyl)-äthyl]-amin
94	CuPc-(3) (SO ₃ H) ₃ (SO ₃ H) ₀ (SO ₂ NH-• (SO ₂ NH-• (SO ₃ H) ₁) (SO ₂ NH-• (SO ₃ H) ₂) (SO ₃ H) ₁ (SO ₃ NH-• (SO ₃ NH) ₂) (SO ₃ NH-• (SO ₃ NH) ₂) (SO ₃ NH) ₂ (SO ₃ NH) ₃ (SO ₃ NH) ₄ (SO ₃ N	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
95	CuPc-(3)-SO ₂ NH ₂ 2,5 SO ₂ NHSO ₃ H 1,5	do.
		· ·
96	SO ₂ NH- SO ₂ NH ₂ 2,5 SO ₂ NH- SO ₂ NH ₂ 1,5	do.
97	(SO ₃ H) ₃ (SO ₂ NH-• SO ₃ H -NH ₂) ₁	do .
98	NiPc-(3)-SO ₂ NH ₂ 2,5 SO ₃ H SO ₂ NH-• -NH ₂ 1,5	do.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
99	CuPc-(4) (SO ₃ H) ₃ (SO ₂ NH-• (SO ₂ NH-• (SO ₃ H) ₁)	s-(β-Chloräthyl-sulfonyl)- äthyl-amin
100	CuPc-(4) (SO ₂ NH- (SO ₂ N	do.
101	CuPc-(4) = SO ₂ NH ₂ 2,5 SO ₂ NH-• -NH ₂ 1,5	do.
102	CuPc-(4)-SO ₂ NH ₂ 2,5 SO ₂ NHSO ₃ H 1,5	do.
103	(so ₃ H) ₃ so H	do.
10	NiPc-(4)-SO ₂ NH ₂ 2,5 SO ₂ NH-• SO ₃ H 1,5	do.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
105	$ \begin{array}{c} SO_{3}H \\ SO_{2}NH_{2} \end{array} $ $ \begin{array}{c} 2,5 \\ SO_{2}NH - \bullet \\ & = \bullet \\ NH_{2} \end{array} $ $ \begin{array}{c} -SO_{3}H \\ NH_{2} \end{array} $	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl- äŧhyl-amin
106	CuPc-(3) SO ₂ NH SO ₂	do.
107	CuPc-(4) So ₂ NH ₂ 3 NHCOCH ₂ NH So ₂ NH- So ₂	do.
108	SO ₂ NH	do.
109	SO ₃ H CuPc-(3)-(SO ₂ NH ₂) ₂ SO ₂ N-CH ₂	do.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin	
110	(SO ₃ Na) ₂ (SO ₂ NH ₂) ₁ •-• •-NH ₂) ₁	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl- äthyl-amin	
111	CuPc-(3)-(SO ₂ NH-CH ₃) ₁ (SO ₂ NH-CH ₃) ₁ (SO ₂ NH-CH ₃) ₁ (SO ₂ NH-CH ₃) ₁	do.	0
112	CuPc-(3) (SO ₂ Na) ₂ CH ₃ 1 (SO ₂ NH-• CH ₃ 1	do	
113	So ₂ NH-• (SO ₂ NH ₂) (SO ₂ NH-•	do.	0
11	(SO ₃ Na) ₂ (CuPc-(3)-(SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ NH-• -NH ₂) ₁ NaOOC	do.	

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
115	(SO ₃ Na) ₂ (SO ₃ Na) ₂ (SO ₂ NH-• •=• NH ₂ 1	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl- äthyl-amin
116	(SO ₂ NH-• (SO ₂ NH-•)1	do.
117	NiPc-(3) (SO ₂ NH-• (SO ₂ NH-• NH ₂)	do.
118	CuPc-(4)-(SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ NH-• (SO ₂ NH-• NH ₂) 1	do.
119	CuPc-(3) (SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₁	do.
120	CuPc-(3)-(SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ NH-• (SO ₂ NH-• (CH ₃) ₁	do.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

No.	Aminophthalocyanin-Derivat	Amin
121	CuPc-(3)-(SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -N-H) ₁ CH ₃	β-(β-Chloräthyl-sulfonyl- äthyl-amin
122	CuPe-(3) (SO ₃ K) ₂ (SO ₂ N-CH ₂ -CH ₂ -N-H) ₁ CH ₃	do.
123	CuPc-(3)-(SO ₃ K) ₂ (SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ NH-(CH ₂) ₄ -NH ₂) ₁	do.
124	(SO ₃ K) ₂ (SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₁	do.
125	(SO ₃ K) ₂ (SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₁	do.
126	(SO ₃ K) ₂ (SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂) ₁	do.
127	CuPc-(3)-(SO ₃ K) ₂ (SO ₂ NH ₂) ₁ (SO ₂ NH-(CH ₂) ₃ -N-H) ₁ CH ₃	do.
128	$(\text{SO}_3^{\text{K}})_2$ $(\text{SO}_2^{\text{NH-CH}_3})_1$ $(\text{SO}_2^{\text{NH-CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2})_1$	do .

BNSDOCID: <EP____0070807A2_I_>

Beispiel129: 5,5 g der nach den Angaben in der Deutschen Auslegeschrift 2 124 080 hergestellten Dioxazinverbindung der Formel

werden in 500 ml Wasser neutral gelöst. Bei 0°C werden 2,9 g 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin eingetropft, wobei gleichzeitig 2N Natrium-hydroxydlösung zugegeben wird, um den pH-Wert bei 5-6 zu halten. Nach Zugabe des 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazins rührt man noch 5 bis 10 Minuten nach und gibt dann 4,4 g β -(β -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin-hydrochlorid zu. Man lässt die Temperatur auf 20°C ansteigen und hält dabei den pH bei 4,5-5,5 durch Zugabe von 2N Natriumcarbonatlösung. Die Acylierung ist beendet, wenn kein Alkali mehr verbraucht wird. Der Farbstoff wird durch Zugabe von Natriumchlorid abgeschieden. Nach dem Absaugen, Trocknen und Mahlen erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst. In Form der freien Säure entspricht der Farbstoff der folgenden Formel

BNSDOCID: <EP____0070807A2_l_>

Wenn man nach den Angaben dieses Beispiels verfährt, jedoch anstelle des dort verwendeten Dioxazinfarbstoffes äquivalente Mengen eines der nachfolgend aufgeführten Dioxazin-Chromophore verwendet, so resultieren gleichfalls wertvolle Farbstoffe.

Aehnliche gute Farbstoffe erhält man, wenn man in den vorangegangenen Beispielen statt der dort angegebenen Amine eines der folgenden verwendet:

β-(β-Bromäthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

β-Vinylsulfonyl-äthyl-amin

 γ -(β -Chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin

 β -(β -Chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

√(β-Chloräthyl-sulfonyl)-butyl-amin

 $N\text{-}Carboxymethyl-N\text{-}\beta\text{-}(\beta\text{-}chlor\ddot{a}thyl\text{-}sulfonyl)\text{-}\ddot{a}thyl\text{-}amin}$

 $N-\gamma$ -Chlorpropyl- $N-\beta$ -(β -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl-amin

Bis-[β -(β -chloräthyl-sulfonyl)-äthyl]-amin

 $N-\beta$ -Sulfatoäthyl- $N-\gamma$ -(β -chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin

 $N-\beta$ -Carboxyäthyl- $N-\gamma$ -(β -chloräthyl-sulfonyl)-propyl-amin



 $N-\beta-Sulfato\"{a}thyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$\alpha-(\beta-Chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-isopropyl-amin $$N-Methyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$N-o-Methylphenyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$Bis-[\delta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$N-Butyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$N-Phenyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$N-p-Chlorphenyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$N-Aethyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$N-m-Sulfophenyl-N-\beta-(\beta-chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-\ddot{a}thyl-amin $$\beta-(\beta-Chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-isobutyl-amin $$Bis-[\gamma-(\beta-Chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-propyl]-amin $$Bis-[\gamma-(\beta-Chlor\"{a}thyl-sulfonyl)-propyl]-amin $$$

Färbevorschrift I

2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffes werden unter Zusatz von 0,5 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in 100 Teile Wasser gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe imprägniert, so dass es um 75% seines Gewichtes zunimmt, und dann getrocknet.

Danach imprägniert man das Gewebe mit einer 20°C warmen Lösung, die pro Liter 5 Gramm Natriumhydroxyd und 300 Gramm Natriumchlorid enthält, quetscht auf 75% Gewichtszunahme ab, dämpft die Färbung während 30 Sekunden bei 100 bis 101°C, spült, seift während einer Viertelstunde in einer 0,3%-igen kochenden Lösung eines ionenfreien Waschmittels, spült und trocknet.

Färbevorschrift II

2 Teile des gemäss Beispiel 1 erhältlichen Farbstoffes werden in 100 Teile Wasser gelöst.

Die Lösung gibt man zu 1900 Teilen kaltem Wasser, fügt 60 Teile Natriumchlorid zu und geht mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes in dieses Färbebad ein.

Man steigert die Temperatur auf 40°C, wobei nach 30 Minuten 40 Teile kalzinierte Soda und nochmals 60 Teile Natriumchlorid zugegeben werden. Man hält die Temperatur 30 Minuten auf 40°C, spült und seift dann die Färbung während 15 Minuten in einer 0,3%-igen kochenden Lösung eines ionenfreien Waschmittels, spült und trocknet.

Druckvorschrift

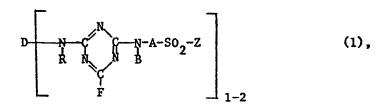
2 Teile des gemäss Beispiel 1 hergestellten Farbstoffes werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 45 Teile 5%-ige Natriumalginatverdickung, 32 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 2 Teile Natriumcarbonat, eingestreut.

Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe auf einer Rouleauxdruckmaschine, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 bis 8 Minuten bei 100°C in gesättigtem Dampf.

Das bedruckte Gewebe wird dann in kaltem und heissem Wasser gründlich gespült, wobei sich die nicht chemisch fixierten Anteile sehr leicht von der Faser entfernen lassen, und anschliessend getrocknet.

Patentansprüche

1. Reaktivfarbstoffe der Formel



worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Triphenyl-methan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon-oder Perylentetracarbimid-Reihe, R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_{1-4} -Alkyl, A C_{2-6} -Alkylen, Z β -Halogenäthyl oder Vinyl und B Wasserstoff oder der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs ist.

- 2. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, worin D, R, A und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und B Wasserstoff oder C_{1-4}^{-A} lkyl ist.
- 3. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, worin D, R, A und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und B ein Rest der Formel

$$-A-SO_2-Z$$
 (2)

ist, worin A und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

- 4. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 1, worin D, R, Z und B die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und A Aethylen ist.
- 5. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 2, der Formel

BNSDOCID: <EP____0070807A2_1_>

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

worin D und Z die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, und A $\rm C_{2-4}^{-Alkylen}$ ist.

- 6. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 5, worin A Aethylen ist.
- 7. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 3, der Forme1

worin D und Z die in Anspruch 3 angegebenen Bedeutungen haben, R Wasserstoff, Methyl oder Aethyl, und A $\rm C_{2-4}^{-Alkylen}$ ist.

- 8. Reaktivfarbstoffe gemäss Anspruch 7, worin A Aethylen ist.
- 9. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, worin D der Rest eines Formazanfarbstoffes ist.
- 10. Reaktionfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, worin D der Rest eine Anthrachinon- oder Phthalocyaninfarbstoffes ist.
- 11. Reaktivfarbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, worin D der Rest eines Dioxazinfarbstoffes ist.

12. Verfahren zur Herstellung von Reaktivfarbstoffen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man organische Farbstoffe der Formel

oder Farbstoffvorprodukte mit mindestens einem Aequivalent 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin der Formel

kondensiert, und das Kondensationsprodukt mit mindestens einem Aequivalent eines Amins der Formel

$$HN-A-SO_2-Z \tag{7}$$

zu einem Reaktivfarbstoff der Formel (1) kondensiert, wobei D, R, A, Z und B in den Formeln (5) und (7) die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und dass man im Falle der Verwendung von Farbstoffvorprodukten, diese in die gewünschten Endfarbstoffe umwandelt.

- 13. Verwendung der Reaktivfarbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 11 bzw. der gemäss Anspruch 12 erhaltenen Reaktivfarbstoffe zum Färben und Bedrucken.
- 14. Verwendung gemäss Anspruch 13 zum Färben von Cellulosefasern.



(1) Veröffentlichungsnummer:

0 070 807

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82810306.9

(22) Anmeldetag: 15.07.82

(a) Int. Cl.³: **C** 09 B 62/503 C 09 B 62/04, D 06 P 3/66

(30) Priorität: 21.07.81 CH 4765/81

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 26.01.83 Patentblatt 83/4

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten Recherchenberichts: 13.04.83

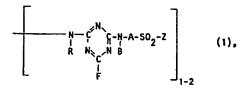
84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG Patentabteilung Postfach CH-4002 Basel(CH)

72 Erfinder: Seiler, Herbert, Dr. Leimgrubenweg 60 CH-4125 Riehen(CH)

(54) Reaktivfarbstoffe, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Verbindungen der Formel



worin D der Rest eines organischen Farbstoffes der Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan-, Azomethin-, Dioxazin-, Phenazin-, Triphenylmethan-, Xanthen-, Thioxanthon-, Nitroaryl-, Naphthochinon-, Pyrenchinon- oder Perylentetracarbimid-Reihe, R Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁₋₄-Alkyl, A C₂₋₆-Alkylen, Z β-Halogenäthyl oder Vinyl und B Wasserstoff oder der Rest eines gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffs ist, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken cellulosehaltiger und stickstoffhaltiger Materialien.

Verfahren zu ihrer Herstellung.







EP 82 81 0306

der maßg 2 346 418	Patentans 24,27; Sei	prüche	Betrift Anspruch 1-10, 12-14	C 09	DUNG 9 B 9 B	62/50 62/50 62/04 3/66
-12,14-18,2	Patentans 24,27; Sei	prüche te 2,		CO	9 B	62/04
						
					CHERCH	HERTE E (Int. Cl. 3)
				СО	9 B	62/00
erchenort	Abschlußdatum	der Recherche	GIN	ESTET M	ifer I.E.	J.
	betrachtet rbindung mit einer	D : in der	r Anmeidung	angeführtes !	Dokum	ent
֡	erchenort N HAAG E DER GENANNTEN I Berer Bedeutung alleir erer Bedeutung in Ve	E DER GENANNTEN DOKUMENTEN erer Bedeutung allein betrachtet erer Bedeutung in Verbindung mit einer öffentlichung derselben Kategorie	N HAAG 13-12-1982 E DER GENANNTEN DOKUMENTEN E: ältere rere Bedeutung allein betrachtet nach grerer Bedeutung in Verbindung mit einer öffentlichung derselben Kategorie L: aus a	Abschlußdatum der Recherche N HAAG E DER GENANNTEN DOKUMENTEN erer Bedeutung allein betrachtet erer Bedeutung in Verbindung mit einer öffentlichung derselben Kategorie cher Hintergrund iche Offenbarung	Abschlußdatum der Recherche N HAAG Abschlußdatum der Recherche N HAAG 13-12-1982 GINESTET M E DER GENANNTEN DOKUMENTEN erer Bedeutung allein betrachtet erer Bedeutung in Verbindung mit einer öffentlichung derselben Kategorie cher Hintergrund iche Offenbarung	Abschlußdatum der Recherche N HAAG Abschlußdatum der Recherche 13-12-1982 GINESTET M.E E DER GENANNTEN DOKUMENTEN erer Bedeutung allein betrachtet erer Bedeutung in Verbindung mit einer öffentlichung derselben Kategorie cher Hintergrund iche Offenbarung

BNSDOCID: <EP____0070807A3_I_>

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USP)